

5 16 4 98
Rec'd PCT/PTO 02 DEC 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/003389 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **F04D 29/12**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/006516**

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juni 2003 (20.06.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 28 859.3 27. Juni 2002 (27.06.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DIEHL, Volker**

[DE/DE]; Portugieserring 43, 67158 Ellerstadt (DE).
MARKOPOULOS, Dimitrios [GR/DE]; Enzianstr.10,
67112 Mutterstadt (DE). **SCHRÖDER, Jürgen** [DE/DE];
Niedererdstr.20, 67071 Ludwigshafen (DE). **BLECH-
SCHMITT, Michael** [DE/DE]; Altenhofstr.31b, 67105
Schifferstadt (DE).

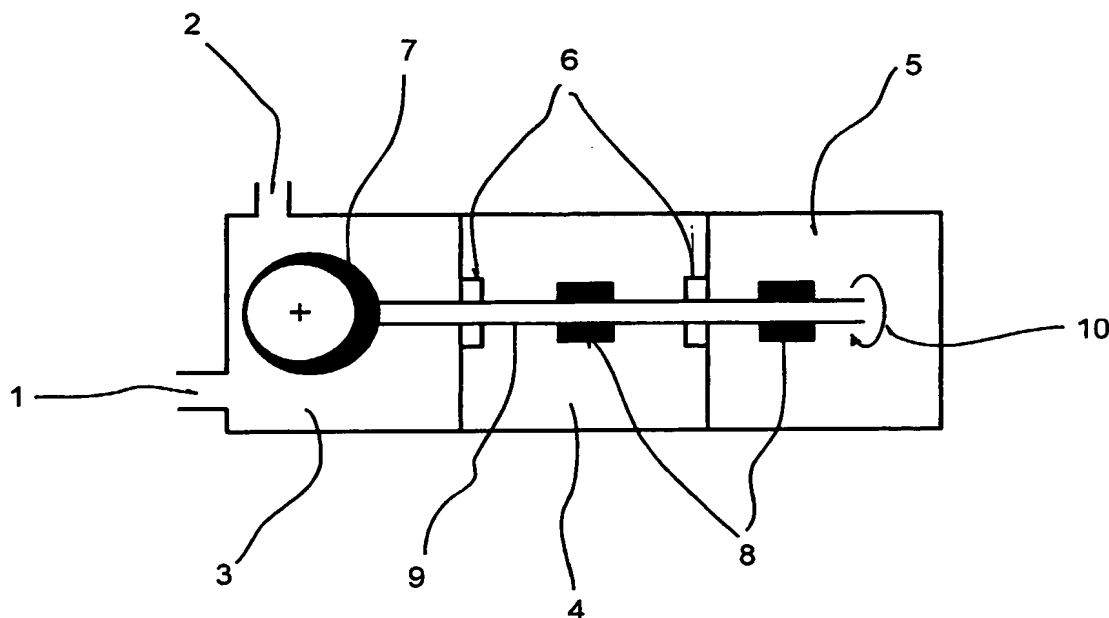
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; ., 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CONVEYING A LIQUID F CONTAINING AT LEAST ONE (METH)ACRYLIC MONOMER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÖRDERN EINER WENIGSTENS EIN (METH)ACRYL MONOMERES ENTHALTEN-
DEN FLÜSSIGKEIT F



(57) Abstract: The invention relates to a method for conveying a liquid F containing at least one (meth)acrylic monomer by means of a pump, in which the pumping space and driving space are separated from one another by a separating space. Said separating space is filled with a blocking medium, which is placed under an increased pressure, and is sealed by double-action slide ring seals.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Ein Verfahren zum Fördern einer wenigstens ein (Meth)acrylmonomeres enthaltenden Flüssigkeit F mittels einer Pumpe, bei der Pumpraum und Antriebsraum durch einen Trennraum getrennt sind, der mit einem unter erhöhtem Druck stehenden Sperrmedium gefüllt und mit doppelt wirkenden Gleitringdichtungen abgedichtet ist.

Verfahren zum Fördern einer wenigstens ein (Meth)acrylmonomeres enthaltenden Flüssigkeit F

5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Fördern einer wenigstens ein (Meth)acrylmonomeres enthaltenden Flüssigkeit F mittels einer Förderpumpe, die

10

a) einen Pumpraum,

b) einen Antriebsraum und

15 c) einen den Pumpraum und den Antriebsraum voneinander trennenden Trennraum

aufweist, und wobei

20 - der Pumpraum wenigstens ein Förderelement zur Förderung der Flüssigkeit F enthält;

- die Flüssigkeit F dem Pumpraum mit einer Eingangsenergie zugeführt wird;

25

- die Flüssigkeit F den Pumpraum mit einer Ausgangsenergie verlässt, die größer als die Eingangsenergie ist;

- aus dem Antriebsraum heraus eine im Antriebsraum angetriebene Welle durch den Trennraum hindurch in den Pumpraum hinein
30 geführt wird;

- das im Pumpraum enthaltene wenigstens eine Förderelement mit der in den Pumpraum hinein geführten Antriebswelle so verbunden ist, daß die Antriebswelle auf das Förderelement ein
35 Drehmoment übertragen kann;

- der Trennraum mit einem Sperrmedium gefüllt ist, das aus einem Sperrgas und/oder aus einer Sperrflüssigkeit besteht,
40 und von der Flüssigkeit F verschieden ist; und

- keine Lagerung der Antriebswelle innerhalb des Pumpdraumes erfolgt.

45 Die Schreibweise (Meth)acrylmonomere steht in dieser Schrift verkürzend für „Acrylmonomere und/oder Methacrylmonomere“.

Der Begriff Acrylmonomer steht in dieser Schrift verkürzend für Acrylsäure, Ester der Acrylsäure und/oder Acrylnitril.

Der Begriff Methacrylmonomer steht in dieser Schrift verkürzend für Methacrylsäure, Ester der Methacrylsäure und/oder Methacrylnitril.

Im besonderen sollen die in dieser Schrift angesprochenen (Meth)acrylmonomeren die nachfolgenden (Meth)acrylsäureester umfassen: Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat.

(Meth)acrylmonomere sind wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polymerisaten, die z.B. als Klebstoffe Verwendung finden.

(Meth)acrylsäure wird großtechnisch überwiegend durch katalytische Gasphasenoxidation geeigneter C₃-/C₄-Vorläuferverbindungen, insbesondere von Propen und Propan im Fall von Acrylsäure bzw. von iso-Buten und iso-Butan im Fall der Methacrylsäure, hergestellt. Neben Propen, Propan, iso-Buten und iso-Butan eignen sich als Ausgangsstoffe jedoch auch andere 3 bzw. 4 Kohlenstoffatome enthaltende Verbindungen, beispielsweise iso-Butanol, n-Propanol oder der Methylether von iso-Butanol.

Dabei wird normalerweise ein Produktgasgemisch erhalten, aus dem die (Meth)acrylsäure durch absorptive, rektifikative, extraktive und/oder kristallisative Verfahren abgetrennt werden muß (vgl. z.B. DE-A 10224341). In entsprechender Weise ist (Meth)acrylnitril durch katalytische Ammoxidation von den vorgenannten C₃-/C₄-Vorläuferverbindungen und nachfolgende Abtrennung aus dem Produktgasgemisch erhältlich.

Ester der (Meth)acrylsäure sind z.B. durch direkte Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen erhältlich. Allerdings fallen auch in diesem Fall zunächst Produktgemische an, aus denen die (Meth)acrylsäureester z.B. rektifikativ und/oder extraktiv abgetrennt werden müssen.

Insbesondere im Zusammenhang mit den vorgenannten Abtrennungen ist es immer wieder erforderlich, (Meth)acrylmonomere in mehr oder weniger reiner Form oder in Lösung befindlich zu fördern (in

dieser Schrift generell als (Meth)acrylmonomere F enthaltende Flüssigkeiten bezeichnet).

Das Lösungsmittel kann dabei sowohl wäßrig als auch ein organisches Lösungsmittel sein. Die spezifische Art des Lösungsmittels ist erfindungsgemäß im wesentlichen unbeachtlich. Der Gehalt von zu fördernden Lösungen an (Meth)acrylmonomeren kann ≥ 5 Gew.-%, oder ≥ 10 Gew.-%, oder ≥ 20 Gew.-%, oder ≥ 40 Gew.-%, oder ≥ 60 Gew.-%, oder ≥ 80 Gew.-%, oder ≥ 90 Gew.-%, oder ≥ 95 Gew.-%, oder ≥ 99 Gew.-% betragen.

Im Rahmen dieses Förderns müssen Höhenunterschiede und/oder Strömungswiderstände überwunden werden. Dies ist nur dadurch möglich, daß der zu fördernden Flüssigkeit Energie zugeführt wird. Dies erfolgt üblicherweise mittels Apparaten, sogenannten Strömungsmaschinen, die auch als Pumpen bezeichnet werden.

In Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 3, Seiten 155 bis 184, Verlag Chemie 1973, wird eine Vielzahl von zum Fördern von Flüssigkeiten verwendbaren Pumpen beschrieben. Zum Fördern von (Meth)acrylmonomere enthaltenden Flüssigkeiten F (z.B. solche (Meth)acrylmonomere in mehr oder weniger reiner Form oder in Lösung befindlich) ist jedoch nicht jede Pumpe geeignet. Dies ist darauf zurückzuführen, daß (Meth)acrylmonomere einerseits toxikologisch nicht völlig unbedenklich sind und andererseits durch Wärme leicht zur radikalischen Polymerisation gebracht werden können.

Die zu verwendende Pumpe sollte daher so beschaffen sein, daß sie außer dem vorgesehenen Ein- und Austritt für die zu fördernde, wenigstens ein (Meth)acrylmonomeres enthaltende, Flüssigkeit F keine nicht beabsichtigten Austrittsstellen, Undichtigkeiten aufweist. Gleichzeitig sollte sie aber so beschaffen sein, daß keine mechanisch extrem beanspruchten Bauteile (z.B. Lager von Antriebswellen) mit der Flüssigkeit F in Kontakt kommen. An solchermaßen mechanisch beanspruchten Bauteilen wird nämlich Wärme entwickelt, die eine unerwünschte radikalische Polymerisation der (Meth)acrylmonomere bedingen kann.

Die EP-A 1092874 empfiehlt deshalb in ihrer Figur 3 zur Förderung einer wenigstens ein (Meth)acrylmonomeres enthaltenden Flüssigkeit F eine Förderpumpe zu verwenden, die eine wie Eingangs dieser Schrift beschriebene Förderpumpe ist. Das Sperrmedium ist dabei ein bei Normaldruck befindliches Gas und zur Abdichtung des Trennraums gegenüber dem Antriebsraum wird eine mechanische Dich-

tung empfohlen. Die Frage der Abdichtung des Trennraums gegenüber dem Pumpraum läßt die EP-A 1092874 offen.

Nachteilig an der in Figur 3 der EP-A 1092874 empfohlenen Förderpumpe ist jedoch, daß der Pumpraum in notwendiger Weise unterhalb des Antriebsraums befindlich sein und die Antriebswelle vertikal angeordnet sein muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, diese Nachteile bei Verwendung einer Förderpumpe gemäß vorgenanntem Stand der Technik zu überwinden.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Fördern einer wenigstens ein (Meth)acrylmonomeres enthaltenden Flüssigkeit F mittels einer Förderpumpe, die

- a) einen Pumpraum (3),
 - b) einen Antriebsraum (5) und
 - c) einen den Pumpraum und den Antriebsraum voneinander trennenden Trennraum (4)
- aufweist, und wobei
- der Pumpraum wenigstens ein Förderelement (7) zur Förderung der Flüssigkeit F enthält;
 - die Flüssigkeit F dem Pumpraum mit einer Eingangsenergie zugeführt wird;
 - die Flüssigkeit F den Pumpraum mit einer Ausgangsenergie verläßt, die größer als die Eingangsenergie ist;
 - aus dem Antriebsraum heraus eine im Antriebsraum angetriebene (10) Welle (9) durch den Trennraum hindurch in den Pumpraum hinein geführt wird;
 - das im Pumpraum enthaltene wenigstens eine Förderelement mit der in den Pumpraum hinein geführten Antriebswelle so verbunden ist, daß die Antriebswelle auf das Förderelement ein Drehmoment übertragen kann;
 - der Trennraum mit einem Sperrmedium gefüllt ist, das aus einem Sperrgas und/oder aus einer Sperrflüssigkeit besteht, und von der Flüssigkeit F verschieden ist; und

- keine Lagerung (8) der Antriebswelle innerhalb des Pumpraumes erfolgt,

gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist,

5

daß der Druck des Sperrmediums größer ist als der Druck im Pumpraum und als der Druck im Antriebsraum, und

- daß der durch den Trennraum führende Abschnitt der Antriebswelle sowohl zum Pumpraum als auch zum Antriebsraum hin jeweils mit der Antriebswelle fest und undurchlässig verbundene Gleitelemente (6) trägt, die auf den durch die Antriebswelle durchstoßenen Innenwänden des Trennraums abdichtend gleiten (Prinzip der doppelt (auf beiden Seiten) wirkenden Gleitelement(z.B. Ring)dichtung).

15

Die in Klammern gesetzten numerischen Adressen beziehen sich auf die Figur 1 dieser Schrift, die eine schematische Abbildung einer erfindungsgemäß zu verwendenden Förderpumpe zeigt. Die Adressen (1) und (2) bezeichnen die Eintritts- bzw. die Austrittsstelle

- 20 der Flüssigkeit F in die bzw. aus der Förderpumpe.

- Erfindungsgemäß bevorzugt ist der Druck im Trennraum wenigstens 1 bar größer, als der Druck an der dem Gleitelement gegenüberliegenden Stelle im Pumpraum. Häufig beträgt dieser Druckunterschied ≥ 2 bar, oder ≥ 3 bar. In der Regel wird dieser Druckunterschied ≤ 10 bar betragen.

- Wird als Sperrmedium beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Gas verwendet, so handelt es sich bevorzugt um ein Sauerstoff enthaltendes Gas, da molekularer Sauerstoff auf (Meth)acrylmonomere polymerisationsinhibierend wirkt. Diese polymerisationsinhibierende Wirkung entfaltet sich insbesondere im Zusammenspiel mit den in der Flüssigkeit F üblicherweise enthaltenen Polymerisationsinhibitoren wie z.B. Phenothiazin oder Methoxyphenol. Selbstverständlich kann die Flüssigkeit F beim erfindungsgemäßen Verfahren aber auch jeden anderen bekannten Polymerisationsinhibitor enthalten.

- Bevorzugt beträgt der Sauerstoffgehalt eines solchen Sperrgases 40 bis 21 Vol.-%. Bei zu fördernden Flüssigkeiten F, deren Flammpunkt (bestimmt nach DIN EN 57) $\leq 50^\circ\text{C}$ beträgt, ist ein Sauerstoffgehalt eines Sperrgases von 4 bis 10 Vol.-% ganz besonders bevorzugt.

- 45 Wird beim erfindungsgemäßen Verfahren eine Sperrflüssigkeit verwendet (z.B. 2-Ethylhexanol), so wird diese vorzugsweise so gewählt, daß sie mit der zu fördernden Flüssigkeit F und den

darin enthaltenen (Meth)acrylmonomeren verträglich ist. Erfindungsgemäß bevorzugte Sperrflüssigkeiten sind Mischungen aus Ethylenglycol und Wasser oder die beiden Flüssigkeiten für sich. Besonders bevorzugt sind dabei solche Mischungen, deren Gehalt an

5 Ethylenglycol 30 bis 40 Gew.-% beträgt. Die angesprochenen Ethylenglycol/Wasser-Mischungen zeigen ein ausgezeichnetes Viskositätsverhalten und zeigen sich darüber hinaus unter üblichen Außenbedingungen vergleichsweise gefrierresistent. Erfindungsgemäß sind Sperrflüssigkeiten gegenüber Sperrgasen bevorzugt.

10

Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende Pumpen sind Kreiselpumpen und Seitenkanalpumpen. Als abdichtend wirkende Gleitelemente enthalten sie in der Regel Gleitringdichtungen. Diese bestehen aus einem mit der Antriebswelle fest verbundenen und mit der An-

15 triebswelle umlaufenden Gleitring und einem in der Trennrauminnenwand feststehenden Gegenring.

Eine Feder drückt den Gleitring normalerweise mit einer Vorspannung von 1 bis 2 bar gegen den Gegenring. Sie wird im Betrieb

20 um den erhöhten Druck des zwischen den Gleitringdichtungen befindlichen Sperrmediums ergänzt. Durch den erhöhten Druck des Sperrmediums im Vergleich zum auf der Druckseite der Pumpe herrschenden Druck wird ein Austreten der zu fördernden Flüssigkeit F aus dem Pumpraum verhindert. Figur 2 zeigt das Prinzip einer

25 Gleitringdichtung. Dabei bedeuten: a = umlaufender Gleitring; b = Gehäusewand; c = Gegenring; d = Feder; e = Welle; f = Rundschnurringe (sie oder Faltenbälge können gegen die Welle und die Gehäusewand b abdichten).

30 Infolge des erhöhten Drucks im Sperrmedium tritt normalerweise stetig etwas Sperrmedium in die geförderte Flüssigkeit F. Im Fall einer Sperrflüssigkeit kann diese Leckrate 0,2 bis 5 ml/h betragen, bei 1 m³/h bis 4000 m³/h an Fördermenge. Für Sperrgase beträgt die Leckrate bezogen auf die gleich Fördermenge 120 bis

35 150 Nml/h Sperrgas. Aus Vorratsbehältern wird die Leckrate erfindungsgemäß zweckmäßig kontinuierlich ergänzt.

Das Sperrmedium, z.B. die Sperrflüssigkeit, kann so auch zur Schmierung der Gleitflächen beitragen. Nähere Angaben zur Berechnung und Konstruktion von axialen Gleitringdichtungen finden sich

40 in E. Mayer: Berechnung und Konstruktion von axialen Gleitringdichtungen, Konstruktion 20, 213-219 (1968). Generell ist der Gehalt des Sperrmediums an (Meth)acrylmonomeren in Gew.-% geringer als der der Flüssigkeit F.

45

Anders als Hub- und Umlaufkolbenpumpen, die nach dem Verdrängerprinzip arbeiten, arbeiten Kreiselpumpen und Seitenkanalpumpen nach dem dynamischen Prinzip. Durch ein sich drehendes Laufrad (das mit der Antriebswelle verbundene Fördererelement) wird Arbeit in Form von Bewegungsenergie vom Laufrad auf die zu fördernde Flüssigkeit F übertragen. Die Bewegungsenergie wird nach dem Laufrad in einem Leitrاد und/oder im Spiralgehäuse zum überwiegenden Teil wieder in statischen Druck (Druckenergie, Gesetz von der Erhaltung der Energien) umgewandelt. Das Laufrad ist vom Prinzip her eine einfache Scheibe, auf der Schaufeln angebracht sind, wie es die Figur 3 beispielhaft zeigt.

Durch die Schaufeln entstehen Schaufelkanäle, deren Querschnitt sich normalerweise von innen nach außen auf Grund des größeren wendenden Umfangs sehr stark vergrößert (siehe gestrichelte Linien in Figur 3). Durch diese Schaufelkanäle läßt sich soviel zu fördernde Flüssigkeit F wegschleudern, wie in der Mitte des Laufrades zufließen kann. Im Gegensatz zur Kolbenpumpe strömt die zu fördernde Flüssigkeit F bei der Kreisel- und Seitenkanalpumpe im Betrieb daher permanent.

Im Gegensatz zum offenen Laufrad, das in Figur 3 gezeigt ist, können auch geschlossene Laufräder (Figur 4) eingesetzt werden. Die Schaufelkanäle werden hierbei einfach durch eine zweite Scheibe, die in der Mitte eine Öffnung besitzt, abgedeckt.

Die Draufsicht eines Schaufelrades zeigt die Figur 5. Die Schaufelkrümmung verläuft in der Regel so, wie die natürliche Bahn eines Wassertropfens auf einer rotierenden runden, glatten Scheibe aus der Sicht eines mitrotierenden Beobachters, wenn man den Wassertropfen auf die Scheibenmitte fallen läßt. Diese Schaufelform wird als „rückwärtsgekrümmte“ Schaufel bezeichnet. Es können prinzipiell aber auch bis leicht vorwärtsgekrümmte Schaufeln und auch schraubenförmige, d.h. in sich verdrehte, rückwärts gekrümmte Schaufeln, die mit ihren Schneiden bis in den Laufradeintritt hineinragen und die Flüssigkeit F wie eine Schiffsschraube erfassen, verwendet werden (vgl. Fig. 6 und 7, Draufsicht).

Die Funktionsweise einer Kreiselpumpe (eines Kreiselpumpraums) verdeutlicht die Fig. 8 a, b beispielhaft. Sie besteht aus dem Pumpengehäuse (a) und dem in selbigem rotierenden Laufrad (b), das mit Schaufeln (c) versehen ist. Die Flüssigkeit F tritt axial durch den Saugstutzen (d) ein. Sie wird durch die Fliehkraft radial nach außen gelenkt und vom Laufrad auf diesem Weg auf hohe Geschwindigkeit beschleunigt. Das Pumpengehäuse hat die Aufgabe, die Flüssigkeit F von allen Schaufelkanälen aufzufangen, damit es

gesammelt durch die Druckausgänge (f) weitergeleitet werden kann. Das Pumpengehäuse hat aber gleichzeitig die Aufgabe, Bewegungsenergie der Flüssigkeit F in Druck umzuwandeln. Dazu wird in der Regel ausgenutzt, daß eine Querschnittsvergrößerung
5 die Geschwindigkeit der Flüssigkeit F herabsetzt und dadurch einen Druckanstieg bewirkt. Zur Querschnittsvergrößerung sind zwei konstruktive Ausführungen des Pumpengehäuses üblich. Bei einstufigen Pumpen oder hinter der letzten Stufe mehrstufiger Kreiselpumpen kommen häufig Spiralgehäuse zur Anwendung. Dieses
10 umschließt das Laufrad in Spiralform (e). Der Querschnitt erweitert sich in Richtung auf den Druckausgang (siehe zunehmende Kreisradien in Figur 8b). Die durchfließende Flüssigkeit F wird dadurch verlangsamt, was eine gleichzeitige Druckzunahme bedeutet.

15 Anstelle der Spirale verwendet man, besonders bei mehrstufigen Pumpen, auch feststehende Leiträder (g). Das Leitrad ist im Pumpengehäuse eingebaut und als Ringraum ausgebildet. Es umschließt das Laufrad. Im Leitrad sind Leitschaufeln (h) angeordnet, die
20 zueinander sich nach außen hin stetig erweiternde Kanäle bilden (Fig. 9 und 10). Bei dieser Ausführung wird die Flüssigkeit F nicht direkt in das Pumpengehäuse geschleudert, sondern es durchfließt zunächst die Schaufelkanäle des Leitrads. Durch die Erweiterung in Fließrichtung bewirken sie wiederum eine Verlang-
25 samung der Fließgeschwindigkeit und den dadurch bedingten Druckaufbau. Die Richtung der Leitrادkanäle ist der Richtung der Laufradkanäle normalerweise entgegengesetzt und entspricht am inneren Umfang des Leitrads der Richtung der Austrittsgeschwindigkeit der Förderflüssigkeit aus dem Laufrad. Eine weitere Aufgabe des Leit-
30 rads ist es, bei zweistufigen Kreiselpumpen die Flüssigkeit F zu sammeln und zum Eingang der zweiten Stufe zu führen.

Selbstverständlich kann auch eine Kombination von Leitrad und Spiralgehäuse angewendet werden. Das heißt die Flüssigkeit F wird
35 erst im Leitrad gesammelt, bevor es ins Spiralgehäuse gelangen kann.

Je nach der Form der Laufräder und damit der Austrittsrichtung der Flüssigkeit F unterscheidet man Radial-, Halbaxial- (auch
40 Diagonal- oder Schraubrad-) und Axialpumpen (Propellerpumpen).

Während bisher im wesentlichen nur der Pumpraum beschrieben wurde, soll nachfolgend noch auf den Antriebsraum eingegangen werden. Schnellaufende Kraftmaschinen wie Elektromotoren, Ver-
45 brennungsmotoren oder Dampfturbinen treiben das Laufrad in direkter Kupplung an. Die Kupplung wird durch eine Antriebswelle bewerkstelligt. Deren Lagerung kann ausschließlich im Antriebsraum

untergebracht sein, wie dies die Figur 3 der EP-A 1092874 zeigt. Gegebenenfalls kann aber auch noch im Trennraum gelagert werden. Erfindungsgemäß vorteilhaft ist, daß Kreisel- und Seitenkanalpumpen mit einer einfachen Lagerung der Antriebswelle auskommen können. Dies ist durch die Leichtigkeit des Laufrades bedingt.

Der Pumpraum des erfindungsgemäßen Verfahrens kann aber auch als mehrstufige Kreiselpumpe gestaltet sein, wie es in Pumpen in der Feuerwehr, Teil I, Einführung in die Hydromechanik, Wirkungsweise der Kreiselpumpen, 4. Auflage 1998, Verlag W. Kohlhammer, Berlin beschrieben ist. Einstufige Kreiselpumpen sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Bei einem Seitenkanalpumpenraum (vgl. Fig. 11) rotiert ein schmales Laufrad (a) mit offenen Schaufeln (b) im Gehäuse (c), in welchem neben den Schaufeln ein Seitenkanal über den größten Teil des Umfangs herumführt. Die zu fördernde Flüssigkeit tritt nicht in der Achse, sondern durch einen Schlitz (d) aus der Stirnfläche in die Schaufelkammern ein, wobei gleichzeitig die sich bereits in den Kammern befindende Flüssigkeit durch die Fliehkraft nach außen getrieben wird. Im Bereich der Schaufelenden wird die Strömung an der Gehäusewand in den Seitenkanal umgelenkt, wo sie eine Schraubenbahn beschreibt und nach einem Stück Wegs erneut ins Laufrad eintritt. Dieser Vorgang wiederholt sich für ein Flüssigkeitsteilchen auf dem Weg vom Saug- zum Druckstutzen je nach Durchsatz z.B. 10 bis 50 mal. In den Schaufelkammern wird die Flüssigkeit außer in radialer Richtung auch auf die Umfangsgeschwindigkeit des Rades beschleunigt. Mit dieser Umfangsgeschwindigkeit und der dieser überlagerten Zirkulationsgeschwindigkeit tritt das Flüssigkeitsteilchen aus dem Laufrad in den Seitenkanal über. Auf der weiteren Schraubenbahn wird die Zirkulationskomponente nur wenig durch Wandreibung, die Umfangskomponente dagegen stark und im wesentlichen nur infolge des Druckaufbaus verlangsamt. Der Verlust an kinetischer Energie der resultierenden Strömung wird im Laufrad immer wieder ausgeglichen.

Seitenkanalpumpen haben einen geringeren Wirkungsgrad als Kreiselpumpen, erzeugen aber einen höheren Förderdruck.

Erfindungsgemäß zu verwendende Pumpen werden z.B. von der Hermetic-Pumpen GmbH, Deutschland, hergestellt.

Sie sind in der Lage Förderhöhen von 15 m und mehr zu überwinden. Erfindungsgemäß vorteilhaft ist, daß Pumpenraum und Antriebsraum nicht notwendigerweise übereinander, sondern erfindungsgemäß bevorzugt nebeneinander angeordnet sein können. Letzteres bedingt in notwendiger Weise horizontal gelagerte Antriebswellen, was

längere Laufzeiten gewährleistet. Der Antriebsraum kann einschließlich des Antriebs wie in der Figur 3 der EP-A 1092874 gestaltet sein. Der Pumpenraum ist erfindungsgemäß bevorzugt aus Edelstahl 1.4571 (nach DIN EN 10020) gefertigt. Er kann aber auch aus Kunststoff, Beton, Keramik oder Grauguß gefertigt sein. Als Material für die Gleitelemente (Gleitringdichtungen) ist SiC bevorzugt.

Anstelle der erfindungsgemäß zu verwendenden Förderpumpen mit Antriebswelle könnten prinzipiell auch Pumpen ohne Antriebswelle wie z.B. Membranpumpen, vorzugsweise Druckluft-Membranpumpen, verwendet werden. Sie erfüllen ebenfalls das der erfindungsgemäßen Aufgabe zugrunde liegende Anforderungsprofil (kein Kontakt der zu fördernden Flüssigkeit mit mechanisch stark beanspruchten Teilen wie Lagern, keine Leckagen für die Flüssigkeit F). Sie sind jedoch nicht so leistungsfähig wie die erfindungsgemäß zu verwendenden Förderpumpen.

Prinzipiell arbeiten Membranpumpen wie Kolbenpumpen, wobei eine biegsame Membran, die aus Kunststoff oder Edelstahl bestehen kann, den Kolben vertritt.

Die Membran - deren Heben und Senken die Flüssigkeit über Ventile abwechselnd ansaugt und ausstößt - wird durch direkte Kupplung mit z.B. einem Antriebsgestänge in Bewegung versetzt. Die Membran trennt den Arbeitsraum (Pumpraum) vollständig vom Antrieb. Die erfindungsgemäß relevante Dichtungsproblematik besteht bei ihnen somit nicht. Desweiteren sind eventuelle Antriebslager in notwendiger Weise außerhalb des Arbeitsraums.

30

Typische Betriebsdaten von erfindungsgemäß zu verwendenden Förderpumpen sind:

Durchsatz (m^3/h): 2 bis 4000
Förderhöhe (m): bis 60
Viskosität der Förderflüssigkeit F (mPas): 0,5 bis 50
Drehzahl (min^{-1}): 800 bis 3000

Anschließend sei festgehalten, daß in dieser Schrift unter einem Lager ganz allgemein ein Maschinenelement zum Tragen oder Führen von relativ zueinander beweglichen Maschinenteilen verstanden werden soll, wobei es die auftretenden Kräfte aufnimmt und auf das Gehäuse, Bauteil oder Fundament ableitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere dann, wenn das (Meth)acrylmonomere (Meth)acrylsäure ist. Vor allem dann, wenn der (Meth)acrylsäuregehalt ≥ 95 Gew.-% beträgt. Es ei-

gnet sich aber auch dann, wenn die zu fördernde Flüssigkeit anstelle von (Meth)acrylmonomeren andere ungesättigte Monomere, z.B. (Meth)acrolein enthält.

5 Beispiele

Beispiel 1

Durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propylen mit molekularem Sauerstoff wurde ein gasförmiges Produktgasgemisch mit folgender Zusammensetzung erzeugt:

- 9,84 Gew.-% Acrylsäure,
- 0,4 Gew.-% Essigsäure,
- 15 4,4 Gew.-% Wasser,
- 0,11 Gew.-% Acrolein,
- 0,21 Gew.-% Formaldehyd,
- 0,07 Gew.-% Maleinsäureanhydrid sowie als
- Restmenge bis 100 Gew.-% Propionsäure, Furfural, Propan,
- 20 Propen, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxide.

Dieses gasförmige Produktgasgemisch wurde in einem Sprühkühler (Direktkühler, Quench) durch Eindüsen von Roh-Acrylsäure (4000 l/h) abgekühlt (die Temperatur der Roh-Acrylsäure betrug 95°C; die zum Direktkühlen verwendete Roh-Acrylsäure enthielt als Startkonzentrationen 1,1 Gew.-% Wasser und 1000 gew.ppm Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor). Die zum Quenchen verwendete Roh-Acrylsäure wurde dabei mittels einer Umlaufpumpe über einen Wärmetauscher im Kreis geführt und immer wieder neu auf die 95°C eingestellt.

Als Umlaufpumpe wurde eine erfindungsgemäße Kreiselpumpe vom Typ Hermetic-Pumpe, Modell HK (Hersteller: Hermetic-Pumpen GmbH, DE) eingesetzt. Als Sperrflüssigkeit wurde 2-Ethylhexanol verwendet. Die Leckrate betrug 14 g 2-Ethylhexanol pro Tag. Die Sperrflüssigkeit stand unter einem Druck von 4 bar. Der Trennraum war mit doppelt wirkenden Gleitringdichtungen aus SiC ausgerüstet (Material der rotierenden Scheibe). Die Antriebswelle war horizontal gelagert.

40

Das den Sprühkühler verlassende, die abzutrennende Acrylsäure enthaltende, abgekühlte Gasgemisch wurde unterhalb des untersten Bodens in eine Rektifikationskolonne geführt, die mit 27 Glockenböden und am Kopf der Kolonne mit einem Sprühkondensator ausgerüstet war. Die Temperatur am Kopf der Kolonne betrug 20°C und die Sumpftemperatur der Rektifikationskolonne lag bei 90°C.

12

Das im Sprühkondensator anfallende Kondensat, das hauptsächlich aus Wasser bestand, wurde ausgeschleust und nach Zusatz von 300 Gew.ppm Hydrochinon und Kühlung in einem Wärmetauscher als Sprühflüssigkeit mit einer Temperatur von 17°C über den Sprüh-
5 kondensator als Rücklauf wieder auf den obersten Kolonnenboden aufgebracht. Das Rücklaufverhältnis betrug 4.

Die im Sumpf der Rektifikationskolonne anfallende Roh-Acrylsäure wurde teilweise ausgeschleust (430 g/h), teilweise (250 g/h) nach
10 Zusatz von 1000 gew.ppm Phenothiazin zum Zweck der Polymerisationsinhibierung der Rektifikationskolonne auf den 13. Boden der Kolonne (von unten gerechnet) rückgeführt und teilweise (ca. 15 l/h) zunächst über einen Wärmetauscher geführt und dann mit einer Temperatur von 100°C auf den 2. Boden der Kolonne (von unten
15 gerechnet) zur Einstellung der Kolonnentemperatur rückgeführt.

Ein weiterer Teil der im Kolonnensumpf anfallenden Roh-Acrylsäure wurde zum Flüssigkeitsausgleich im Quench demselben standgeregelt über einen dem Quench vorgeschalteten Wärmetauscher mit einer
20 Temperatur von 102°C zugeführt.

Die ausgeschleuste Roh-Acrylsäure enthielt 97,2 Gew.-% Acrylsäure, 1,6 Gew.-% Essigsäure, 0,024 Gew.-Propionsäure, 0,4 Gew.-% Maleinsäure, 0,005 Gew.-% Acrolein, 0,02 Gew.-% Furfural und
25 1,2 Gew.-% Wasser sowie 500 gew.ppm Phenothiazin und 300 gew.ppm Hydrochinon.

Das vorstehend beschriebene Verfahren wurde ohne Unterbrechung während 10 Tagen betrieben. Am Ende der 10 Tage war der gesamte
30 Quenchkreis einschließlich der Pumpe frei von polymeren Ablagerungen.

Vergleichsbeispiel

35 Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren. Als Umlaufpumpe im Quench wurde jedoch eine Druckluftmembranpumpe vom Typ Almatec-Pumpe Baureihe FP-100, Ausführung Polytetrafluorethylen (PTFE) der Almatec Maschinenbau GmbH, DE verwendet. Die Pumpe war vollständig aus Teflon gefertigt. Auch hier war der gesamte Quenchkreis ein-
40 schließlich Pumpe nach 10 Tagen noch frei von polymeren Ablagerungen.

Vergleichsbeispiel 2

45 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Als Umlaufpumpe im Quench wurde eine Zahnradpumpe vom Typ Hermetic-Pumpe, Typ ZML hermetisch der Hermetic-Pumpen GmbH, DE eingesetzt. Bei einer Zahnrad-

13

pumpe wird die zu fördernde Flüssigkeit durch sich gegenseitig drehende und ineinandergreifende Zahnräder verdrängt und dadurch weitergefördert.

- 5 Die Antriebswellen der Zahnräder waren aufgrund ihres Gewichts auch im Pumpenraum gelagert. Diese Gleitlager waren aus graphitgebundener Kohle gefertigt.

Innerhalb von weniger als 10 Stunden Betriebsdauer war die Zahnradpumpe durch Polymerisatbildung blockiert.

Vergleichsbeispiel 3

- Wie Vergleichsbeispiel 2, die Gleitlager waren jedoch aus SiC gefertigt. Innerhalb von weniger als 10 Stunden Betriebsdauer war die Zahnradpumpe durch Polymerisatbildung blockiert.

Vergleichsbeispiel 4

- 20 Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren. Als Umlaufpumpe im Quench wurde eine Kreiselpumpe vom Typ CP-Pumpe, Pumpentyp MKP 32-160 (CP-Pumpen AG, DE) eingesetzt. Pumpenraum und Antriebsraum sind durch eine Metallwand getrennt. Der Antrieb im Pumpenraum erfolgte magnetgekoppelt. Die Antriebswelle war im Pumpenraum mit einem Wellenlager aus SiC gelagert.

Innerhalb von weniger als 10 Stunden Betriebsdauer war die Kreiselpumpe durch Polymerisatbildung blockiert.

30 Beispiel 2

- Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Als Umlaufpumpe im Quench wurde eine Kreiselpumpe vom Typ Hermetic Pumpe Modell HK (Hermetic Pumpen GmbH) eingesetzt. Die Pumpe wurde unter Verwendung einer trocken laufenden, berührungsfreien und gasgeschmierten Wellenabdichtung erfindungsgemäß umgebaut und war mit doppelt wirkenden Gleitringdichtungen aus SiC ausgerüstet.

Als Sperrgas wurde Luft verwendet, die unter einem Druck von 40 4 bar stand.

Die Leckrate betrug 100 Nml/h.

- Nach 10 Tagen Betriebsdauer war der gesamte Quenchkreis, einschließlich Pumpe, noch immer frei von polymeren Ablagerungen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Fördern einer wenigstens ein (Meth)acrylmonome-
res enthaltenden Flüssigkeit F mittels einer Förderpumpe, die
- a) einen Pumpraum,
- b) einen Antriebsraum und
- c) einen den Pumpraum und den Antriebsraum voneinander tren-
nenden Trennraum
- aufweist, und wobei
- der Pumpraum wenigstens ein Förderelement zur Förderung
der Flüssigkeit F enthält;
 - die Flüssigkeit F dem Pumpraum mit einer Eingangsenergie
zugeführt wird;
 - die Flüssigkeit F den Pumpraum mit einer Ausgangsenergie
verlässt, die größer als die Eingangsenergie ist;
 - aus dem Antriebsraum heraus eine im Antriebsraum ange-
triebene Welle durch den Trennraum hindurch in den Pump-
raum hinein geführt wird;
 - das im Pumpraum enthaltene wenigstens eine Förderelement
mit der in den Pumpraum hinein geführten Antriebswelle so
verbunden ist, daß die Antriebswelle auf das Förderele-
ment ein Drehmoment übertragen kann;
 - der Trennraum mit einem Sperrmedium gefüllt ist, das aus
einem Sperrgas und/oder aus einer Sperrflüssigkeit be-
steht, und von der Flüssigkeit F verschieden ist; und
 - keine Lagerung der Antriebswelle innerhalb des Pump-
raumes erfolgt,
- dadurch gekennzeichnet,
- daß der Druck des Sperrmediums größer ist als der Druck im
Pumpraum und als der Druck im Antriebsraum, und

15

- daß der durch den Trennraum führende Abschnitt der Antriebswelle sowohl zum Pumpraum als auch zum Antriebsraum hin jeweils mit der Antriebswelle fest und undurchlässig verbundene Gleitelemente trägt, die auf den durch die Antriebswelle durchstoßenen Innenwänden des Trennraums abdichtend gleiten.
- 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Förderpumpe eine Kreiselpumpe oder eine Seitenkanalpumpe ist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Sperrmedium ein Gemisch aus Ethylenglycol und Wasser ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Sperrmedium ein Sauerstoff enthaltendes Gas ist.
- 15
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Trennraum 0,2 bis 0,5 ml/h an Sperrmedium verliert.
- 20
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Trennraum 120 bis 150 Nml/h an Sperrmedium verliert.
7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Sperrmedium 30 bis 40 Gew.-% Ethylenglycol enthält.
- 25
8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Sperrmedium 4 bis 21 Vol.-% Sauerstoff enthält.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitelement aus SiC gefertigt ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit eine (Meth)acrylsäure ist, die ≥ 95 Gew.-% an (Meth)acrylsäure enthält.
- 35

40

45

1/12

FIG. 1

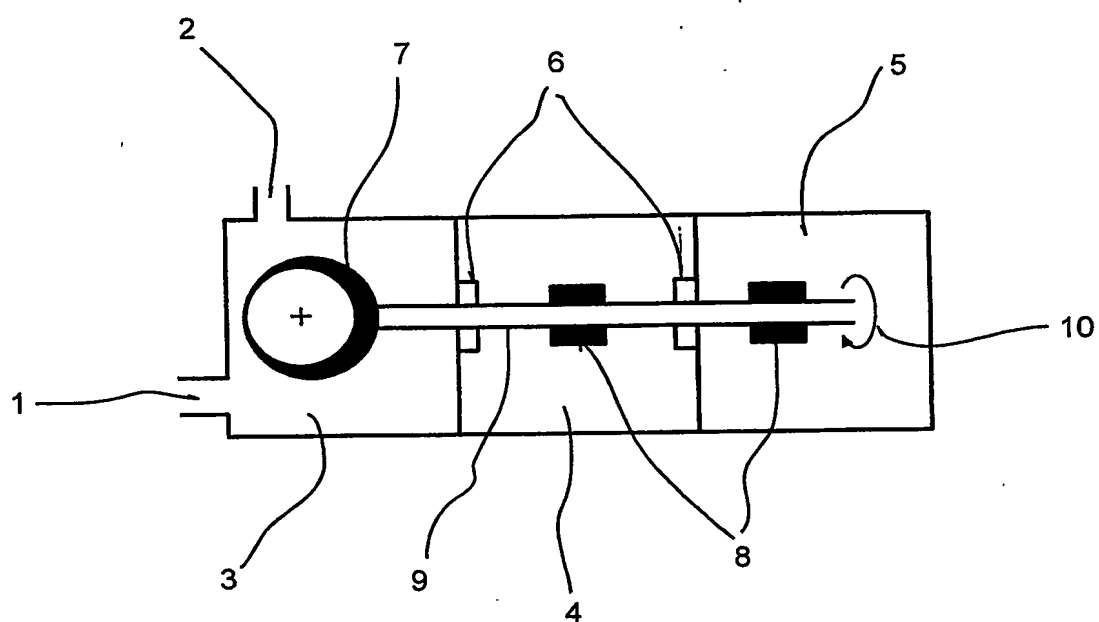


FIG.2

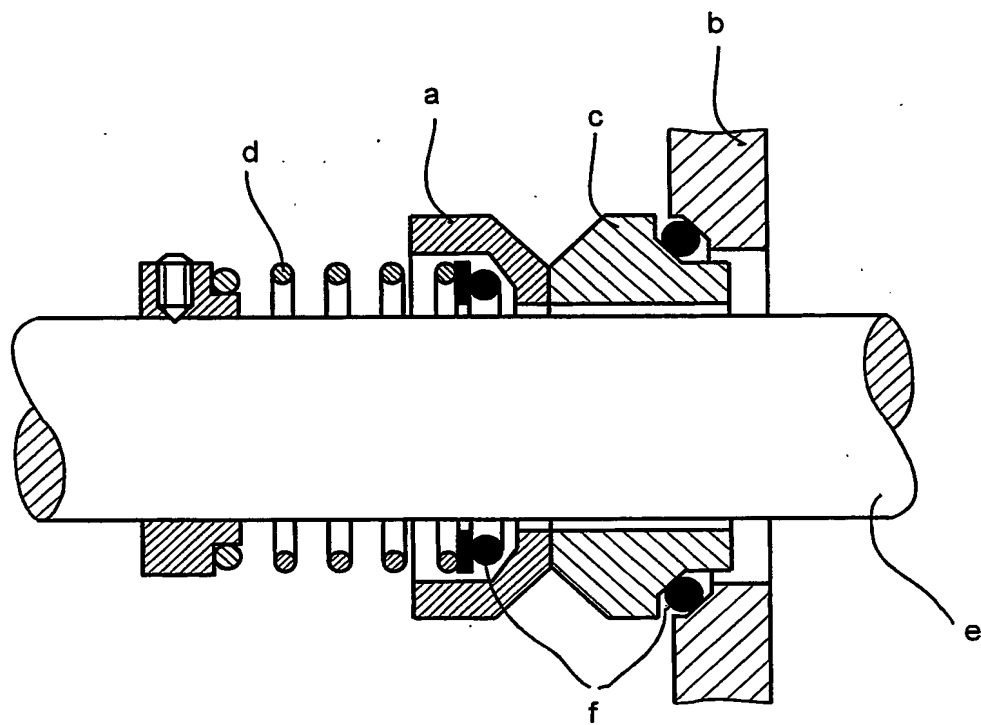
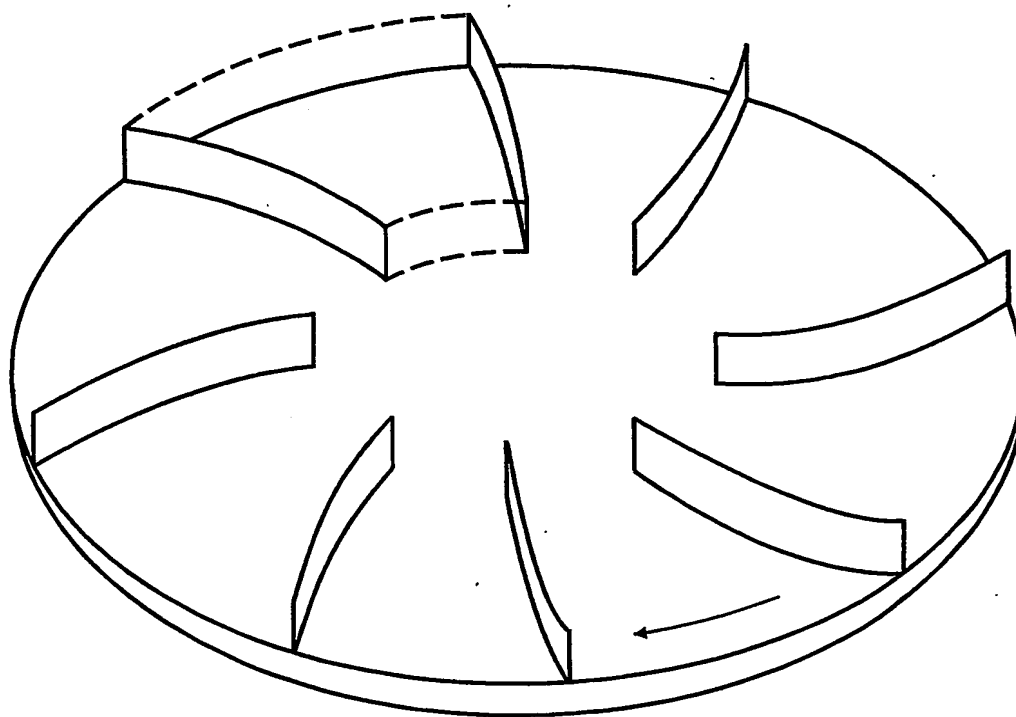
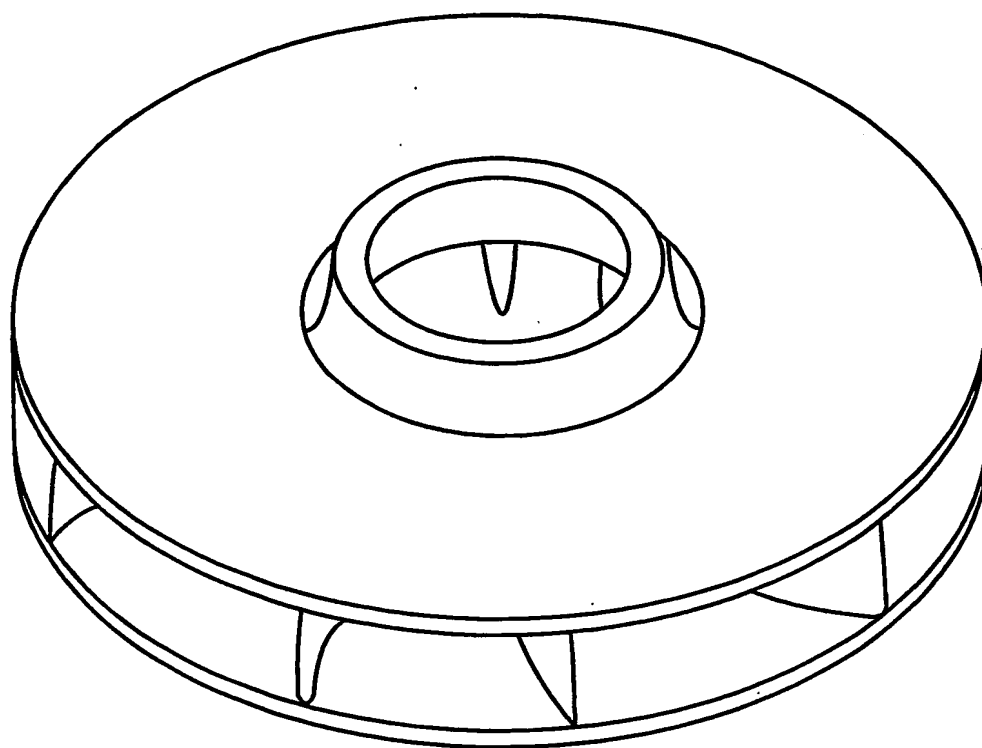


FIG.3



4/12

FIG.4



5/12

FIG.5

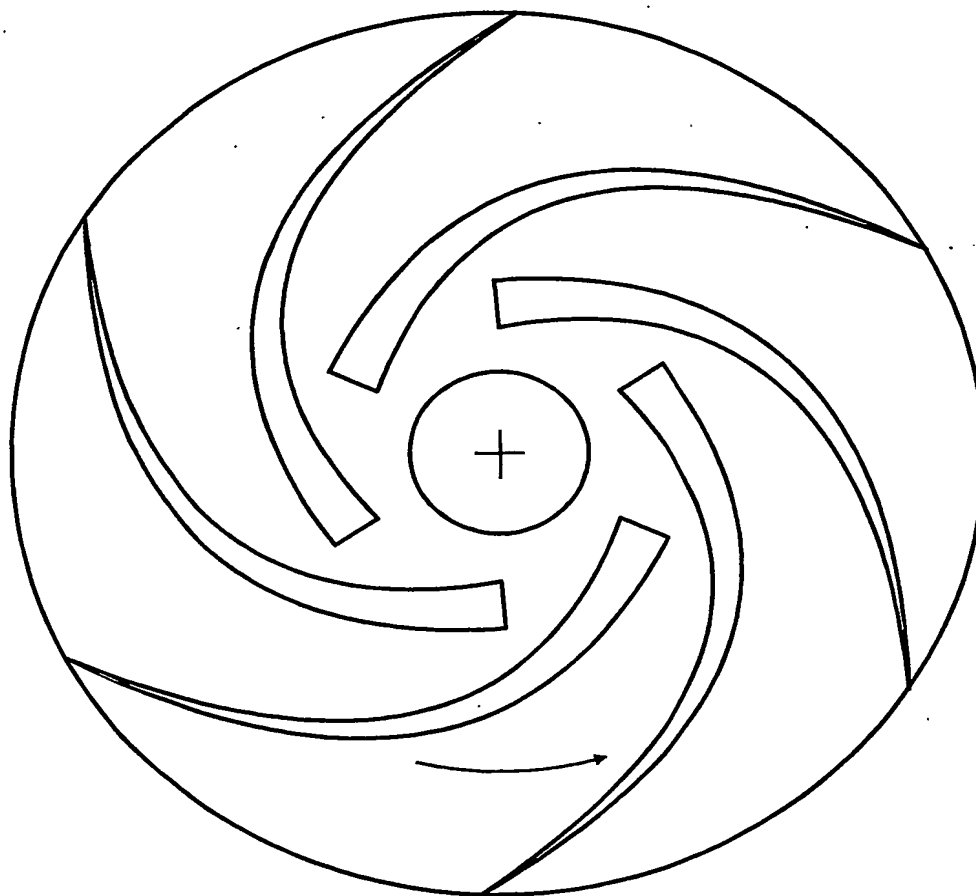
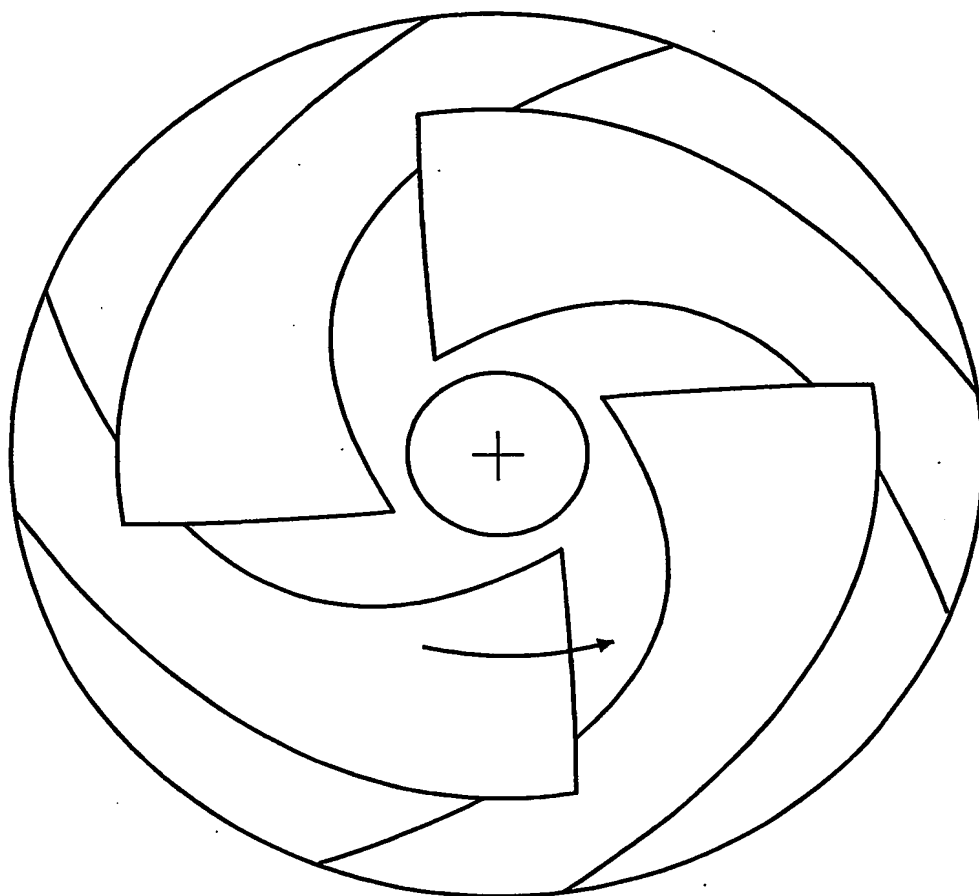


FIG.6



7/12

FIG.7

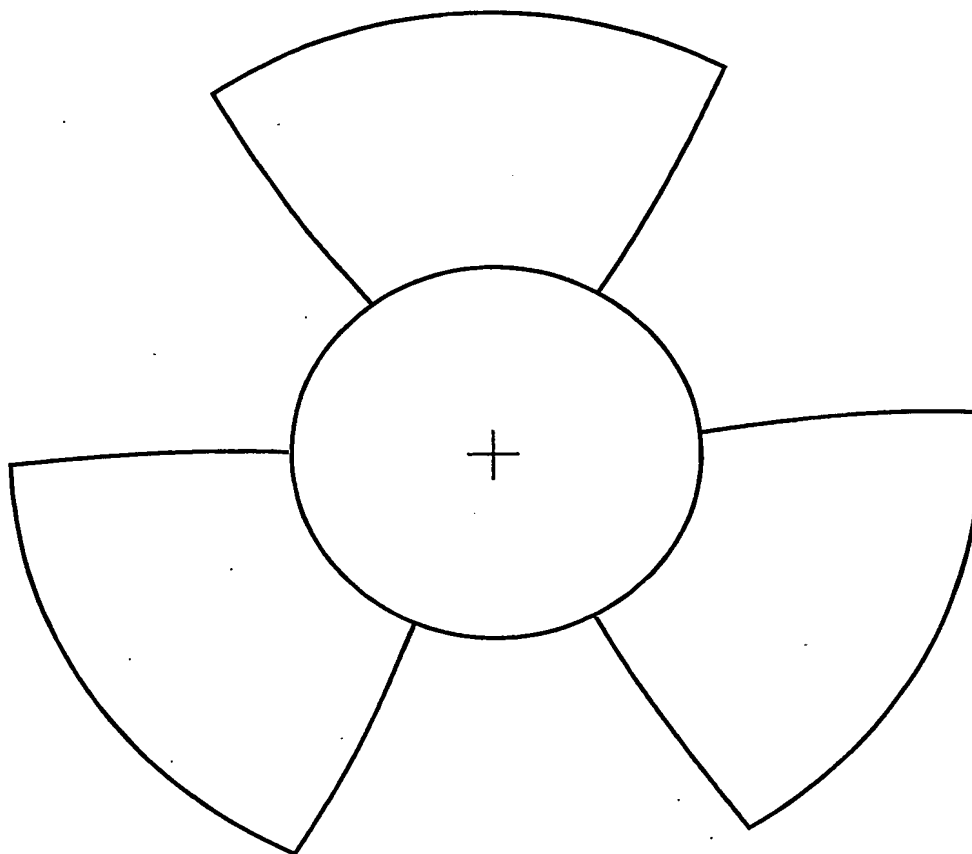
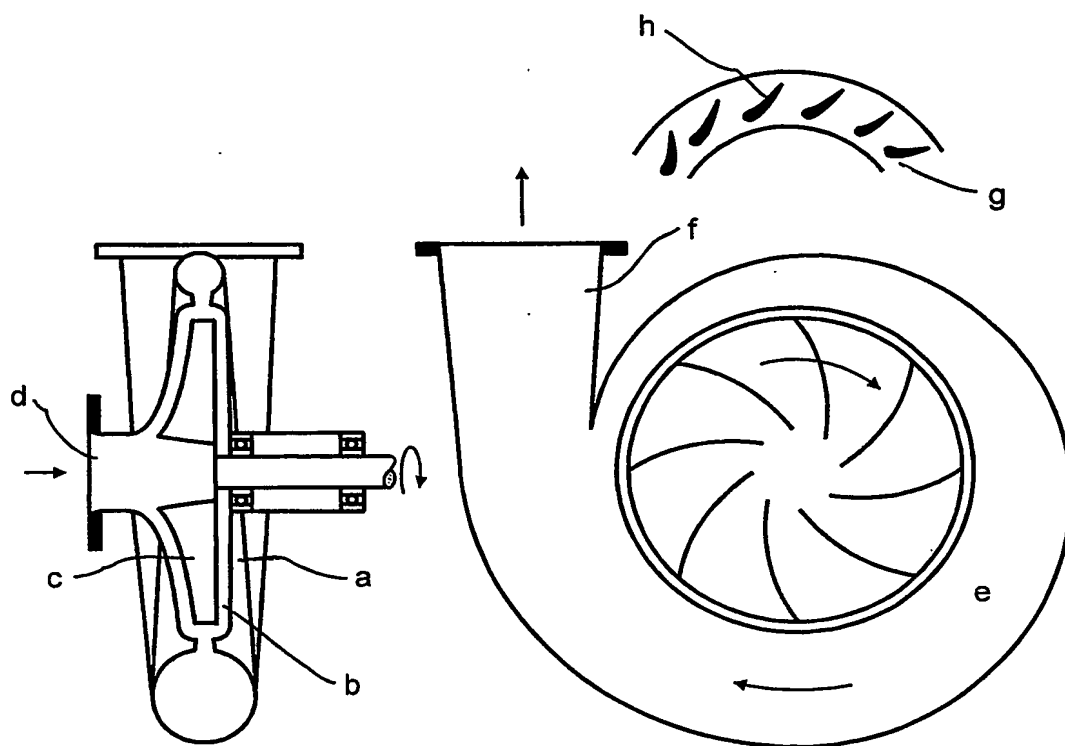
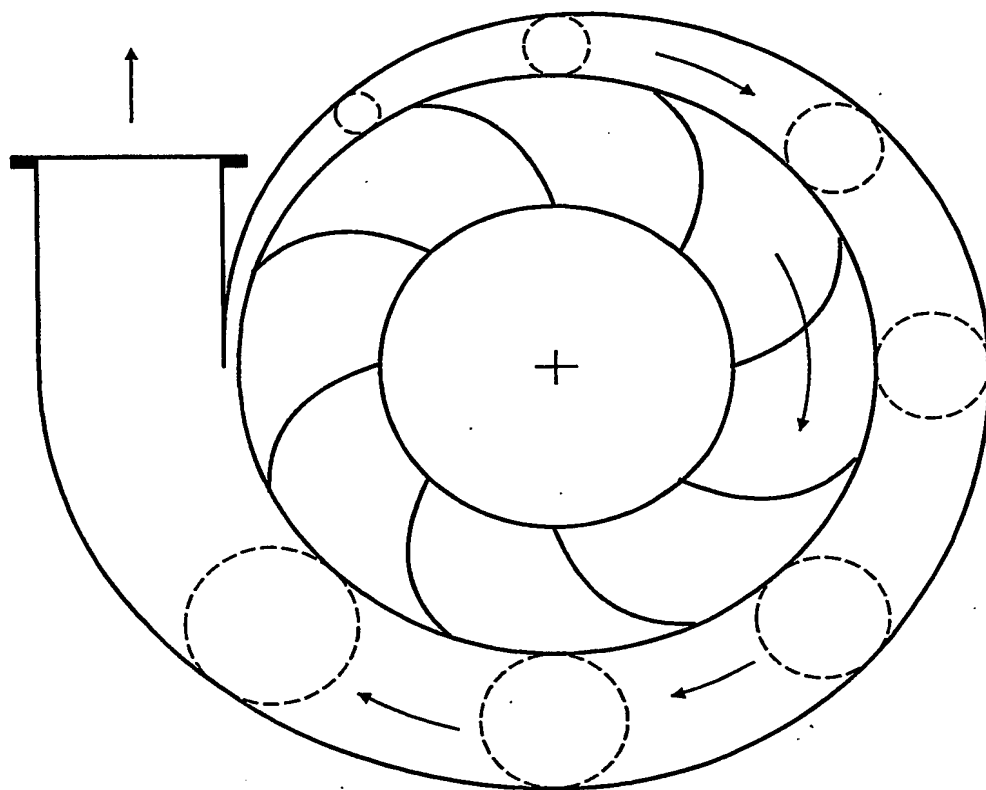


FIG.8A



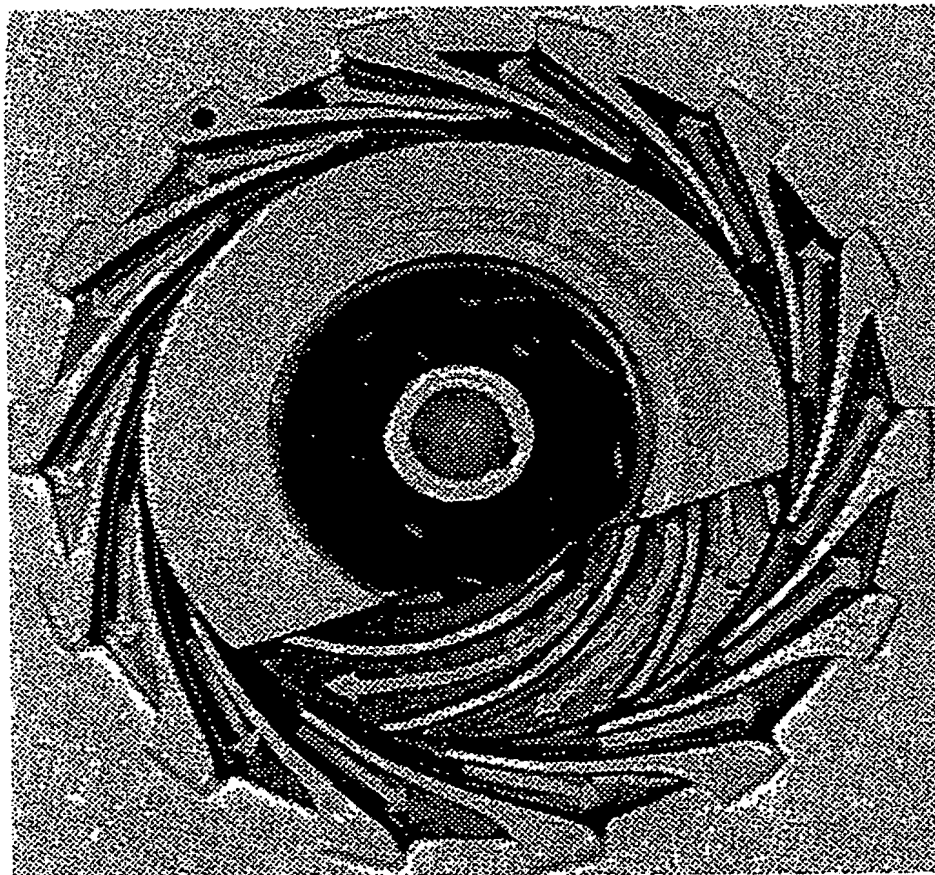
9/12

FIG.8B



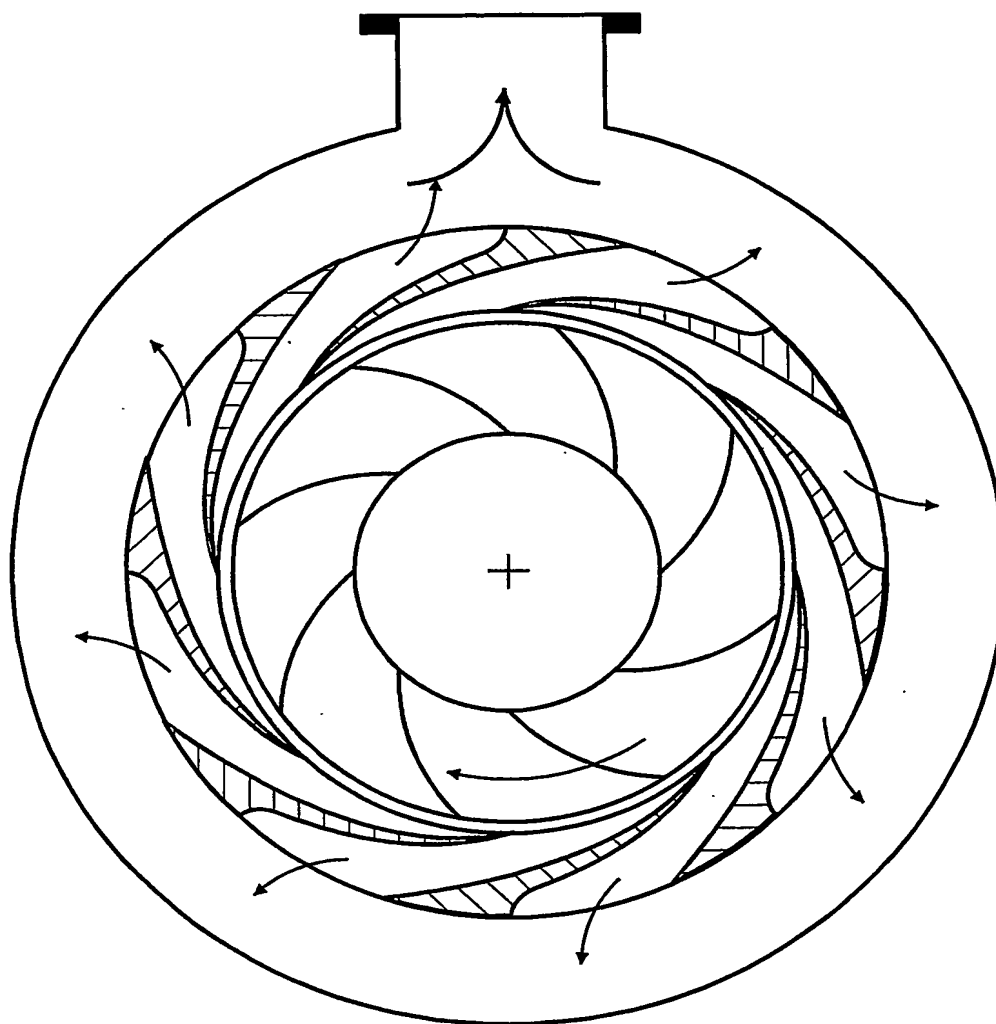
10/12

FIG.9



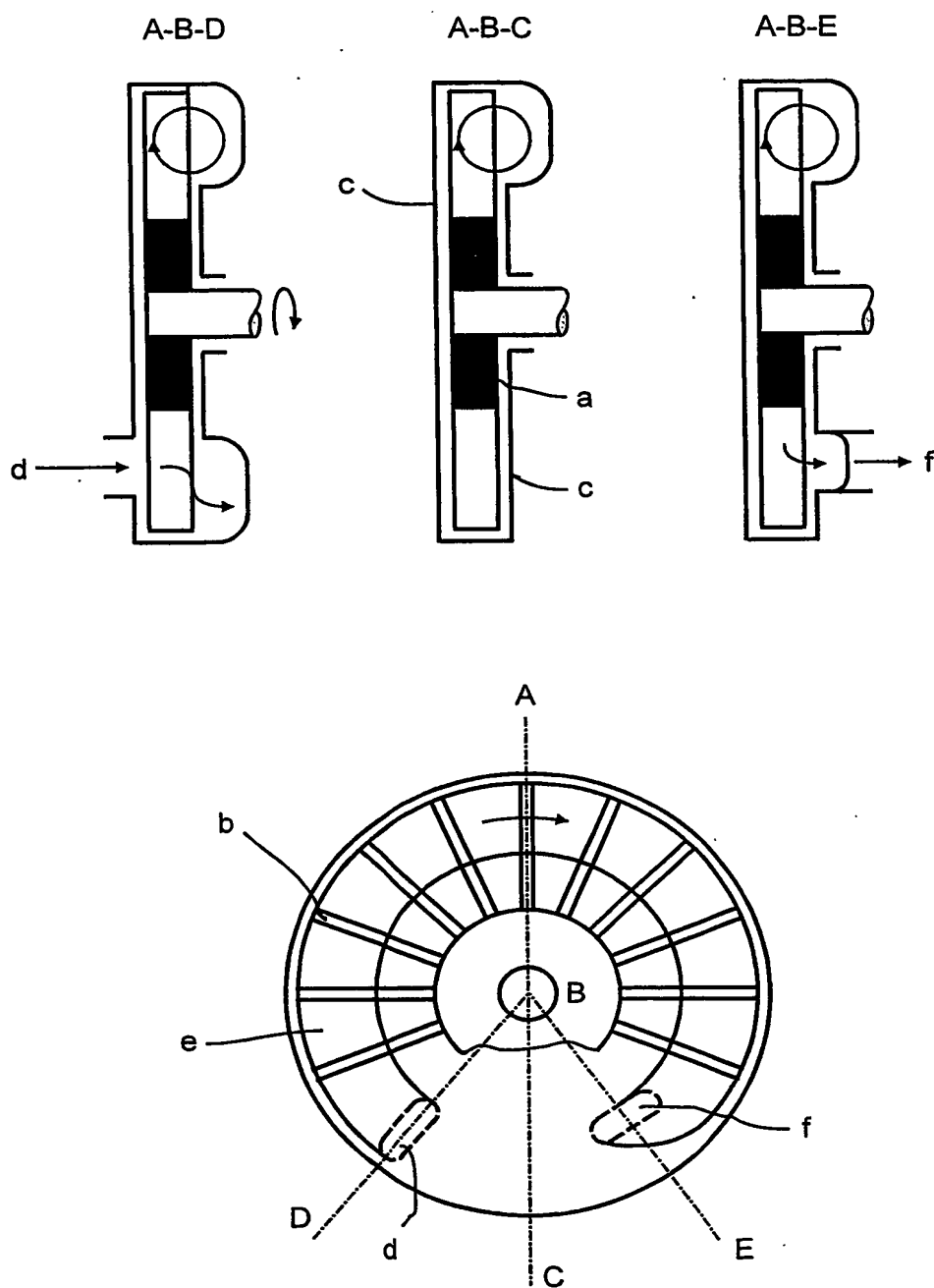
11/12

FIG.10



12/12

FIG.11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 F04D29/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 F04D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 727 792 A (ROCKWOOD ROBERT E) 17 March 1998 (1998-03-17) the whole document	1
X	US 4 168 936 A (SCHELLER KLAUS ET AL) 25 September 1979 (1979-09-25) the whole document	1
X	US 4 865 333 A (WINSLOW DENIS M W) 12 September 1989 (1989-09-12) the whole document	1
A	EP 1 092 874 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18 April 2001 (2001-04-18) cited in the application the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2003

Date of mailing of the international search report

23/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ingelbrecht, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06516

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5727792	A	17-03-1998	US 5553867 A AU 712855 B2 AU 5558596 A WO 9633359 A1	10-09-1996 18-11-1999 07-11-1996 24-10-1996
US 4168936	A	25-09-1979	DE 2645755 A1 GB 1540196 A ZA 7704978 A	13-04-1978 07-02-1979 28-06-1978
US 4865333	A	12-09-1989	AU 8011687 A EP 0265264 A2 JP 63167181 A NZ 222269 A ZA 8707943 A ZW 19287 A1	28-04-1988 27-04-1988 11-07-1988 27-03-1990 29-06-1988 24-02-1988
EP 1092874	A	18-04-2001	JP 2001114705 A CN 1292471 A ,B EP 1092874 A2 US 6454541 B1 ZA 200005521 A	24-04-2001 25-04-2001 18-04-2001 24-09-2002 24-04-2001

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06516

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 F04D29/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 F04D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 727 792 A (ROCKWOOD ROBERT E) 17. März 1998 (1998-03-17) das ganze Dokument	1
X	US 4 168 936 A (SCHELLER KLAUS ET AL) 25. September 1979 (1979-09-25) das ganze Dokument	1
X	US 4 865 333 A (WINSLOW DENIS M W) 12. September 1989 (1989-09-12) das ganze Dokument	1
A	EP 1 092 874 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18. April 2001 (2001-04-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ingelbrecht, P

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06516

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5727792	A	17-03-1998	US 5553867 A 10-09-1996
		AU 712855 B2 18-11-1999	
		AU 5558596 A 07-11-1996	
		WO 9633359 A1 24-10-1996	
US 4168936	A	25-09-1979	DE 2645755 A1 13-04-1978
		GB 1540196 A 07-02-1979	
		ZA 7704978 A 28-06-1978	
US 4865333	A	12-09-1989	AU 8011687 A 28-04-1988
		EP 0265264 A2 27-04-1988	
		JP 63167181 A 11-07-1988	
		NZ 222269 A 27-03-1990	
		ZA 8707943 A 29-06-1988	
		ZW 19287 A1 24-02-1988	
EP 1092874	A	18-04-2001	JP 2001114705 A 24-04-2001
		CN 1292471 A ,B 25-04-2001	
		EP 1092874 A2 18-04-2001	
		US 6454541 B1 24-09-2002	
		ZA 200005521 A 24-04-2001	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.